

PAT-NO: JP410051037A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10051037 A

TITLE: THERMOELECTRIC MATERIAL AND  
THERMOELECTRIC CONVERSION  
ELEMENT

PUBN-DATE: February 20, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HORIO, YUUMA  
YAMASHITA, HIROYUKI  
HOSHI, TOSHIHARU

INT-CL (IPC): H01L035/16, C22C012/00 , C22C028/00 ,  
H01L035/34 , C22C001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the thermoelectric material having a high performance index of  $3.4 \times 10^{-3} \text{ (1/K)}$  or over and the thermoelectric conversion element with excellent characteristics.

SOLUTION: The material has a composition of at least one kind of element selected from a group consisting of Bi, Sb and at least one kind of element selected from a group consisting of Te, Se, has an average crystalline grain diameter of  $50\mu\text{m}$  or below with a mean aspect ratio of 1 to 3. A direction of an electric current and a thermal current is specified in the direction of the c-axis of the crystalline structure of the thermoelectric conversion

element obtained by using the thermoelectric material. Furthermore, a direction of an electric current and a thermal current is specified in the direction in parallel with a hot press in the thermoelectric conversion element obtained by using the material solidified and formed by the hot press.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-51037

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 廣内整理番号 F I 技術表示箇所  
 H 01 L 35/16 H 01 L 35/16  
 C 22 C 12/00 C 22 C 12/00  
 28/00 28/00 B  
 H 01 L 35/34 H 01 L 35/34  
 // C 22 C 1/04 C 22 C 1/04 E

審査請求 未請求 請求項の数 6 OJ (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112936  
(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日  
(31) 優先権主張番号 特願平8-111025  
(32) 優先日 平8(1996)5月1日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000004075  
ヤマハ株式会社  
静岡県浜松市中沢町10番1号

(72) 発明者 堀尾 裕磨  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72) 発明者 山下 博之  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72) 発明者 星 俊治  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

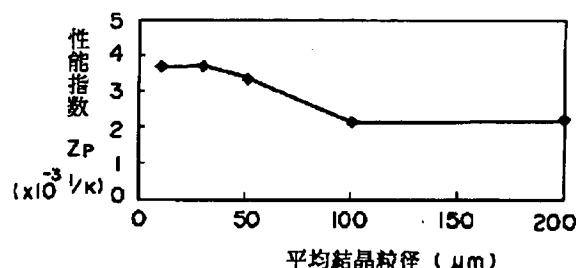
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 热電材料及び热電交換素子

(57) 【要約】

【課題】  $3.4 \times 10^{-3} (1/K)$  以上の高い性能指数を得ることができる熱電材料及び優れた特性を有する熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 热電材料は、B i 及びS bからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te 及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、結晶粒の平均粒径が50 μm以下、平均アスペクト比が1乃至3である。この热電材料を使用することにより得られる热電变换素子は、结晶構造のc軸方向に电流及び熱流の方向が規定されている。また、ホットプレスにより固化成形された前記热電材料を使用することにより得られる热電变换素子は、ホットプレスの方向に平行な方向に电流及び熱流の方向が規定されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、結晶粒の平均粒径が50μm以下、平均アスペクト比が1乃至3であることを特徴とする熱電材料。

【請求項2】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、結晶粒の平均粒径が50μm以下、平均アスペクト比が1乃至3であることを特徴とする熱電材料。

【請求項3】 前記結晶粒の平均粒径が20μm以下、平均アスペクト比が1乃至2であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料。

【請求項4】 ホットプレスにより成形されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料。

【請求項5】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料が使用される熱電変換素子において、その結晶構造のc軸方向に電流及び熱流の方向が規定されることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項6】 請求項4に記載の熱電材料が使用される熱電変換素子において、前記ホットプレスの方向に平行な方向に電流及び熱流の方向が規定されることを特徴とする熱電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱電発電及び熱電冷却等に応用される熱電変換素子及びそれに使用される熱電材料に関し、特に、性能指数を向上させることができる熱電材料及び熱電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱電材料の製造方法として、液体急冷法を使用して熱電材料の溶湯を薄膜化し、これを粉末化した後、ホットプレスにより固化成形する方法がある。

【0003】図10は固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。前述の如く、熱電材料1はホットプレスにより固化成形されている。このとき、ホットプレスの方向に直交する方向に結晶粒2の結晶構造のa軸側が成長し、ホットプレスの方向に平行な方向に結晶粒2の結晶構造のc軸側が成長する。熱電材料は一般的に、構造上異方性を有しているので、図10に示すように、ホットプレスによって、結晶粒2のc軸方向よりもa軸方向に成長が進行する。これにより、この結晶粒2の粒径は数mmまで成長し、アスペクト比は5以上になる。

【0004】また、熱電材料の他の製造方法として、薄膜化された熱電材料を束ねて焼結することにより固化成

形する方法がある。この方法により熱電材料を製造すると、その結晶粒は膜厚方向に成長する。

【0005】ところで、熱電材料の特性は、そのゼーベック係数を $\alpha$ (μ·V/K)、比抵抗を $\rho$ (Ω·m)、熱伝導率を $\kappa$ (W/m·K)としたとき、下記式1に示す性能指数Zによって評価することができる。

## 【0006】

$$[数1] Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$$

【0007】一般的に、結晶粒の粒径が大きくなるほど熱伝導率 $\kappa$ は大きくなると共に、比抵抗 $\rho$ は小さくなり、粒径が小さくなるほど熱伝導率 $\kappa$ が小さくなると共に、比抵抗 $\rho$ は大きくなることは公知である。従って、結晶粒のアスペクト比が大きい場合、その長手方向、即ち、プレス方向に直交する方向に熱流及び電流の方向を規定すると、結晶粒の粒径が大きいものと同様に、熱伝導率 $\kappa$ は大きくなり、比抵抗 $\rho$ は小さくなる。また、結晶粒の長手方向に直交する方向、即ち、プレス方向に水平な方向に熱流及び電流の方向を規定すると、結晶粒の粒径が小さいものと同様に、熱伝導率 $\kappa$ は小さくなり、比抵抗 $\rho$ は大きくなる。

【0008】これらのことより、アスペクト比が大きい結晶については、結晶粒の長手方向に熱流及び電流の方向を規定すると、熱伝導率 $\kappa$ は大きくなるが、比抵抗 $\rho$ が小さくなることにより、結果的に性能指数Zを高めることができることが開示されている(特開平5-335628号公報)。また、熱起電力については、殆ど異方性の差がないことは公知である。

【0009】例えば、ホットプレスで固化成形することにより熱電材料を製造した場合、プレス方向に直交する方向に結晶粒の結晶構造のa軸側が成長するので、このa軸に平行な方向に熱流及び電流の方向を規定する。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平5-335628号公報に示すように、膜厚方向に平行に電流を流す場合においても、熱伝導率が大きいために、その性能指数には限界があり、性能指数Zが $3.0 \times 10^{-3}$ (1/K)以下になることがある。

【0011】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、 $3.4 \times 10^{-3}$ (1/K)以上の高い性能指数を得ることができる熱電材料及び優れた特性を有する熱電変換素子を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有する熱電材料において、結晶粒の平均粒径が50μm以下、平均アスペクト比が1乃至3であることを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る他の熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元

素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素となる組成を有し、結晶粒の平均粒径が50μm以下、平均アスペクト比が1乃至3であることを特徴とする。

【0014】これらの熱電材料は、平均粒径が20μm以下、平均アスペクト比が1乃至2であることが好ましい。なお、この平均アスペクト比とは、1結晶粒の最大方向径を最小方向径で除した値の平均値をいう。

【0015】また、熱電材料はホットプレスにより成形することができる。この場合、結晶粒の最大径方向がプレス方向に垂直な方向になり、最小径方向がプレス方向に平行な方向になる。

【0016】本発明に係る熱電変換素子は、前記熱電材料が使用される熱電変換素子において、その結晶構造のc軸方向に電流及び熱流の方向が規定されることを特徴とする。

【0017】本発明に係る他の熱電変換素子は、ホットプレスにより成形された前記熱電材料が使用される熱電変換素子において、前記ホットプレスの方向に平行な方向に電流及び熱流の方向が規定されることを特徴とする。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本願発明者等が前記課題を解決するために銳意実験研究を重ねた結果、熱電材料のアスペクト比及び平均結晶粒径を適切に調整することにより、熱電材料の性能指数を向上させることができることを見い出した。

【0019】先ず、熱電材料の結晶粒の粒径が性能指数等に与える影響を調査した結果について、以下に示す。この熱電材料としては、Bi<sub>0.4</sub>SB<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成物に1重量%のTeを添加して製造されたものを使用しており、この熱電材料の結晶粒のアスペクト比は2..3である。

【0020】図1は横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとって、縦軸にプレス方向の熱起電力α<sub>P</sub>をとって、平均結晶粒径と熱起電力との関係を示すグラフ図である。図1に示すように、プレス方向の熱起電力α<sub>P</sub>は結晶粒の平均結晶粒径には殆ど影響されていない。

【0021】図2は横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとって、縦軸にプレス方向の熱伝導率κ<sub>P</sub>をとって、平均結晶粒径と熱伝導率との関係を示すグラフ図である。図2に示すように、結晶粒の平均結晶粒径が大きくなるに従ってプレス方向の熱伝導率κ<sub>P</sub>は増加し、平均結晶粒径が50μmを超えると、熱伝導率κ<sub>P</sub>の増加量が大きくなる。

【0022】図3は横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとって、縦軸にプレス方向の比抵抗ρ<sub>P</sub>をとって、平均結晶粒径と比抵抗との関係を示すグラフ図である。図3に示すように、結晶粒の平均結晶粒径が50μ

m以下の範囲においては、プレス方向の比抵抗ρ<sub>P</sub>は殆ど変化しないが、平均結晶粒径が50μmを超える範囲においては、その粒径が大きくなるに従ってプレス方向の比抵抗ρ<sub>P</sub>は増加している。

【0023】図4は横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとって、縦軸にプレス方向の性能指数Z<sub>P</sub>をとって、平均結晶粒径と性能指数との関係を示すグラフ図である。性能指数Z<sub>P</sub>は、 $Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$  の式で表されるので、熱起電力αが一定のとき、比抵抗ρ<sub>P</sub>及び熱

伝導率κ<sub>P</sub>が増加するにつれて、性能指数Z<sub>P</sub>は低下する。図4に示すように、結晶粒の平均結晶粒径が50μmを超えると、プレス方向の性能指数Z<sub>P</sub>は著しく低下する。従って、本発明においては、3..4 × 10<sup>-3</sup> (1/K) 以上の高い性能指数Z<sub>P</sub>を得るために、熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径を50μm以下とする。更に好ましくは、平均結晶粒径は20μm以下とする。

【0024】次に、熱電材料の結晶粒のアスペクト比が性能指数等に与える影響を調査した結果について、以下に示す。これらの種々の測定において、熱電材料としては、Bi<sub>0.4</sub>SB<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成物に2重量%のTeを添加して製造されたものを使用しており、この熱電材料の平均結晶粒径は35μmである。

【0025】図5は横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の熱起電力α<sub>P</sub>をとって、アスペクト比と熱起電力との関係を示すグラフ図である。図5に示すように、熱起電力α<sub>P</sub>は結晶粒のアスペクト比には殆ど影響されていない。

【0026】図6は横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比 (d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>) をとり、縦軸にプレス方向の熱伝導率κ<sub>P</sub>をとって、アスペクト比と熱伝導率との関係を示すグラフ図である。図6に示すように、熱伝導率κ<sub>P</sub>についても、結晶粒のアスペクト比には影響されていない。

【0027】図7は横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比 (d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>) をとり、縦軸にプレス方向の比抵抗ρ<sub>P</sub>をとって、アスペクト比と比抵抗との関係を示すグラフ図である。図7に示すように、結晶粒径のアスペクト比が3を超えると、比抵抗ρ<sub>P</sub>が上昇する。

【0028】図8は横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比 (d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>) をとり、縦軸にプレス方向の性能指数Z<sub>P</sub>をとって、アスペクト比と性能指数との関係を示すグラフ図である。性能指数Z<sub>P</sub>を示す式から、熱起電力α及び熱伝導率κ<sub>P</sub>が一定のとき、比抵抗ρ<sub>P</sub>が増加するに従って、熱電材料の性能指数Z<sub>P</sub>は低下する。図8に示すように、アスペクト比が3を超えると、性能指数Z<sub>P</sub>は3..4 × 10<sup>-3</sup> (1/K) 未満となる。従って、本発明においては、3..4 × 10<sup>-3</sup> (1/K) 以上の性能指数Z<sub>P</sub>を得るために、結晶粒のアスペクト比 (d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>) は1乃至3とする。なお、より好ましくは、結晶粒のアスペクト比 (d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>) は1乃至2である。

【0029】本実施例においては、Bi、Sb及びTe

5

からなる組成物にTeを添加して製造された熱電材料を使用しているが、他の種々の組成を有する熱電材料を使用しても、同様の効果を得ることができる。例えば、本発明において、熱電材料としては、Bi及びSbのいずれか一方又は両方と、Te及びSeのいずれか一方又は両方とからなるものを使用することができる。また、熱電材料としては、前記組成の他に、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素が添加されているものも使用することができる。

【0030】なお、このような微細結晶を有する熱電材料は、例えば、液体急冷法により熱電材料の溶湯を薄片又は粉末状とし、更に、これを粉碎した後、結晶粒が粗大化しない条件でホットプレスすることにより得られる。

【0031】具体的には、先ず、所望の組成を有する熱電材料の溶湯を、例えば、単ロール法で $10^3$ 乃至 $10^6$ (K/秒)で急冷する液体急冷法により薄膜化又は粉末状とし、これを更に粉碎して粒径を $50\mu\text{m}$ 以下とする。次いで、結晶粒が粗大化しない条件、例えば、圧力を $400\text{k}\text{g}/\text{cm}^2$ 、温度を $300$ 乃至 $500^\circ\text{C}$ として真空又はAr雰囲気中において $30$ 乃至 $180$ 分間ホットプレスすることにより、結晶粒の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、平均アスペクト比が $1$ 乃至 $3$ である熱電材料を得ることができる。

【0032】更に、本願発明者等は、アスペクト比が小さい微細な結晶を有する熱電材料を使用して熱電変換素子とする場合の電流及び熱流の方向について検討した。その結果、アスペクト比が小さい微細な結晶を有する熱電材料の場合、結晶構造のa軸方向、即ち、プレス方向に直交する方向においては、熱伝導率 $\kappa_v$ は大きいが、比抵抗 $\rho_v$ は小さくなり、結晶構造のc軸方向、即ち、プレス方向に平行な方向においては、熱伝導率 $\kappa_p$ 及び比抵抗 $\rho_p$ は共に小さくなることを見い出した。そこで、これらのアスペクト比が小さい微細結晶を有する熱電材料と、アスペクト比が大きい結晶を有する熱電材料とにおいて、a軸並びにc軸方向の熱伝導率 $\kappa_v$ 、 $\kappa_p$ 、比抵抗 $\rho_v$ 及び $\rho_p$ は実験データによると、下記式2に示す関係を満足する。

【0033】

【数2】 $\kappa_{p2} < \kappa_{p1} < \kappa_{v2} < \kappa_{v1}$

$\rho_{v1} = \rho_{p2} = \rho_{v2} < \rho_{p1}$

但し、 $\kappa_{p1}$ ：アスペクト比が大きい結晶におけるc軸方向の熱伝導率

$\kappa_{p2}$ ：アスペクト比が小さい微細結晶におけるc軸方向の熱伝導率

$\kappa_{v1}$ ：アスペクト比が大きい結晶におけるa軸方向の熱伝導率

$\kappa_{v2}$ ：アスペクト比が小さい微細結晶におけるa軸方向の熱伝導率

10 10  $\rho_{p1}$ ：アスペクト比が大きい結晶におけるc軸方向の比抵抗

$\rho_{p2}$ ：アスペクト比が小さい微細結晶におけるc軸方向の比抵抗

$\rho_{v1}$ ：アスペクト比が大きい結晶におけるa軸方向の比抵抗

$\rho_{v2}$ ：アスペクト比が小さい微細結晶におけるa軸方向の比抵抗

上記式2より、 $\kappa_{v1} > \kappa_{v2}$ 、 $\rho_{v1} = \rho_{v2}$ 、また、 $\kappa_{p1}$

$> \kappa_{p2}$ 、 $\rho_{v1} = \rho_{p2}$ であるので、下記式3に示す関係が成立する。

【0034】

【数3】 $\kappa_{v1} \times \rho_{v1} > \kappa_{v2} \times \rho_{v2}$

$\kappa_{v1} \times \rho_{v1} > \kappa_{p2} \times \rho_{p2}$

【0035】 $\kappa \times \rho$ の値は低いほど熱電材料の性能指数

( $Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$ ) が向上する。従って、上記式3に示すように、アスペクト比が小さい微細結晶を使用す

る方が、アスペクト比が大きい結晶を使用する場合と同一方向(a軸方向)で比較した場合に、性能指数が向上

20 20 する。また、アスペクト比が大きい結晶をa軸方向に熱流方向を規定して使用するよりも、アスペクト比が小さい微細結晶を使用することにより、熱流方向に関係なく性能指数を向上させることができる。

【0036】更に、上記式2より $\kappa_{p2} < \kappa_{v2}$ 、 $\rho_{p2} = \rho_{v2}$ であることから、下記式4に示す関係が成立する。

【0037】

【数4】 $\kappa_{p2} \times \rho_{p2} < \kappa_{v2} \times \rho_{v2}$

【0038】上記式4に示すように、アスペクト比が30 小さい微細結晶同士を比較すると、特に、熱伝導率が低いc軸方向、即ち、プレス方向に平行な方向に熱流方向を規定する方が、性能指数を向上させることができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明に係る熱電材料の実施例についてその比較例と比較して具体的に説明する。

【0040】先ず、種々の組成を有する熱電材料を製造し、平均結晶粒径及び平均アスペクト比を測定した。

【0041】次いで、これらの実施例及び比較例のサンプルについて、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ 及びゼーベック係数 $\alpha$ から性能指数Zを算出した。

【0042】図9は実施例及び比較例の熱電材料の比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ 及びゼーベック係数 $\alpha$ の測定方向を示す模式図である。熱電材料3は上下方向からプレスされることによって固化成形されている。実施例については、プレス方向に平行な方向で比抵抗 $\rho_{p2}$ 、熱伝導率 $\kappa_{p2}$ 及びゼーベック係数 $\alpha_{p2}$ を測定し、これにより性能指数 $Z_{p2}$ を算出した。また、比較例については、プレス方向に垂直な方向で比抵抗 $\rho_{v1}$ 、熱伝導率 $\kappa_{p1}$ 及びゼーベック係数 $\alpha_{p1}$ を測定し、これにより性能指数 $Z_{p1}$ を算出した。これらの結果を下記表1乃至3に示す。

【0043】

\* \* 【表1】

	No	組成	平均結晶粒径 $\mu\text{m}$	平均 $7\lambda^{\circ}$ 外比
実施例	1	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ +2重量%Te	8 $\mu\text{m}$	1.5
	2	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ +4重量%Te	11 $\mu\text{m}$	1.8
	3	$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ +4重量%Te	32 $\mu\text{m}$	2.1
	4	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.2重量%SbI <sub>3</sub>	10 $\mu\text{m}$	2.0
	5	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%SbI <sub>3</sub>	32 $\mu\text{m}$	1.2
	6	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%HgBr <sub>2</sub>	15 $\mu\text{m}$	1.6
	7	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%AgI	8 $\mu\text{m}$	1.9
	8	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.12重量%CuI	11 $\mu\text{m}$	2.0
	9	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%HgCl <sub>2</sub>	9 $\mu\text{m}$	1.8
比較例	10	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$	0.7 mm	8.1
	11	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	0.8 mm	7.3
	12	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	1.3 mm	8.9
	13	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ +0.09重量%HgBr <sub>2</sub>	0.9 mm	6.9
	14	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.07重量%SbI <sub>3</sub>	1.2 mm	8.0
	15	$\text{Bi}_{1.7}\text{Sb}_{0.3}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%SbI <sub>3</sub>	1.1 mm	10.2
	16	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.09重量%AgI	0.7 mm	5.0
	17	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.1重量%CuI	1.1 mm	6.1
	18	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ +0.08重量%HgCl <sub>2</sub>	0.9 mm	4.3

【0044】

※ ※ 【表2】

	No	比抵抗 $\rho_{r2}$ $\times 10^{-6} (\Omega\text{m})$	熱伝導率 $\kappa_{r2}$ (W/m K)	$7^{\circ}-8^{\circ}$ 外比係数 $\alpha_{r2}$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	性能指數 $Z_{r2}$ $\times 10^{-3} (1/\text{K})$
実施例	1	1.80	0.90	235	3.41
	2	1.09	1.10	205	3.51
	3	0.69	1.31	180	3.58
	4	1.23	0.91	-195	3.40
	5	1.15	0.89	-192	3.60
	6	1.26	0.95	-202	3.41
	7	1.31	0.91	-202	3.42
	8	1.18	0.94	-195	3.42
	9	1.25	0.95	-205	3.53

【0045】

★ ★ 【表3】

	No	比抵抗 $\rho_{v1} \times 10^{-6}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 $\kappa_{v1}$ ( $W/mK$ )	ゼーベック係数 $\alpha_{v1}$ ( $\mu V/K$ )	性能指数 $Z_{v1} \times 10^{-3}$ ( $1/K$ )
比 較 例	10	1.09	1.32	194	2.62
	11	1.58	1.23	213	2.33
	12	1.06	1.35	192	2.58
	13	1.11	1.35	-198	2.62
	14	1.21	1.28	-208	2.79
	15	2.21	1.21	-199	1.48
	16	1.1	1.38	-200	2.64
	17	1.06	1.3	-198	2.84
	18	1.05	1.28	-195	2.83

【0046】上記表1乃至3及び図1乃至8に示すように、結晶粒の平均粒径が50  $\mu m$ 以下で、平均アスペクト比が1乃至3である実施例No. 1乃至9においては、性能指数が3.40以上となり、優れた特性を有する熱電材料を得ることができた。

【0047】一方、結晶粒の平均粒径及び平均アスペクト比が本発明範囲の上限を超えている比較例No. 10乃至18は、実施例No. 1乃至9と比較して、性能指数が低いものとなった。

【0048】また、熱電材料を使用してペルチェモジュール（熱電素子）を作製する場合、この素子性能は主として最大温度差（ $\Delta T_{max}$ ）と最大吸热量とで表すことができる。例えば、熱電材料の性能指数が $3.4 \times 10^{-3}$  ( $1/K$ ) であるとき、この熱電材料を使用して得られた熱電素子の最大温度差（ $\Delta T_{max}$ ）は70 (K) 以上、最大吸热量は8 ( $W/cm^2$ ) 以上の能力となる。これは、室温から10 (K) の温度差を設ける場合に、従来の熱電素子と比較して、その消費電力を30%削減することができることを示している。これにより、CCDの冷却、半導体レーザの温度調節及び高集積CPUの冷却等によって誤動作を防止するために応用することができ、消費電力を低減することができる。

#### 【0049】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、熱電材料の結晶粒の平均粒径及び平均アスペクト比を規定しているので、 $3.4 \times 10^{-3}$  ( $1/K$ ) 以上の高い性能指数を有する熱電材料を得ることができる。また、この熱電材料に対して熱流及び電流の方向を規定すると、優れた特性を有する熱電素子を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとつ\*

\*で、縦軸にプレス方向の熱起電力  $\alpha_P$  をとって、平均結晶粒径と熱起電力との関係を示すグラフ図である。

【図2】横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとつて、縦軸にプレス方向の熱伝導率  $\kappa_P$  をとって、平均結晶粒径と熱伝導率との関係を示すグラフ図である。

20 【図3】横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとつて、縦軸にプレス方向の比抵抗  $\rho_P$  をとって、平均結晶粒径と比抵抗との関係を示すグラフ図である。

【図4】横軸に熱電材料の結晶粒の平均結晶粒径をとつて、縦軸にプレス方向の性能指数  $Z_P$  をとって、平均結晶粒径と性能指数との関係を示すグラフ図である。

【図5】横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の熱起電力  $\alpha_P$  をとって、アスペクト比と熱起電力との関係を示すグラフ図である。

30 【図6】横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の熱伝導率  $\kappa_P$  をとって、アスペクト比と熱伝導率との関係を示すグラフ図である。

【図7】横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の比抵抗  $\rho_P$  をとって、アスペクト比と比抵抗との関係を示すグラフ図である。

【図8】横軸に熱電材料の結晶粒のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の性能指数  $Z_P$  をとって、アスペクト比と性能指数との関係を示すグラフ図である。

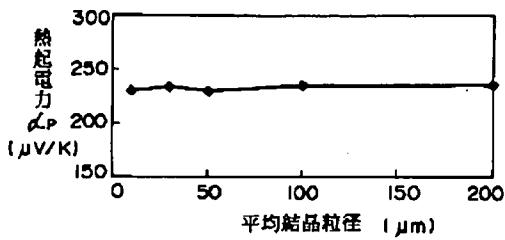
40 【図9】実施例及び比較例の熱電材料の比抵抗  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa$  及びゼーベック係数  $\alpha$  の測定方向を示す模式図である。

【図10】固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。

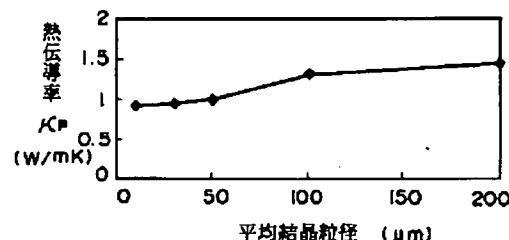
#### 【符号の説明】

1、3；熱電材料、 2；結晶粒

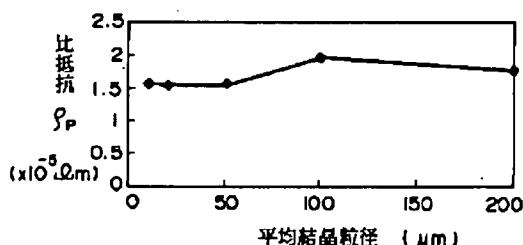
【図1】



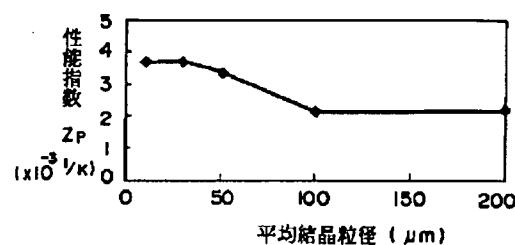
【図2】



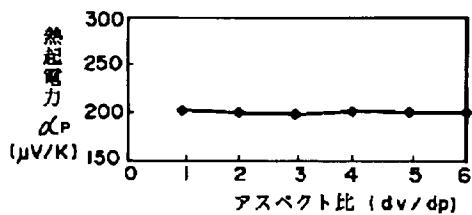
【図3】



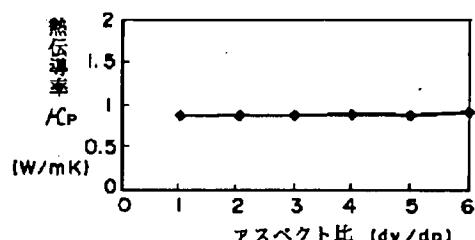
【図4】



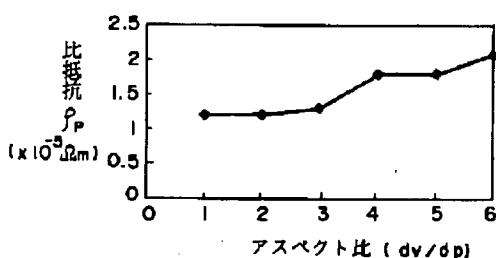
【図5】



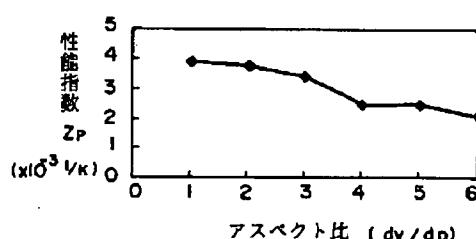
【図6】



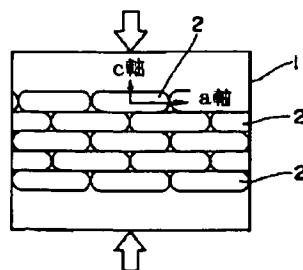
【図7】



【図8】



【図10】



【図9】

